

XP-002265709

AN - 1986-160443 [25]

A - [001] 014 02& 03& 034 036 038 039 040 05& 055 056 074 077 081 143 144
147 151 155 163 166 169 170 171 198 231 239 27& 308 309 31- 310 311
329 331 336 338 368 392 393 394 396 398 40- 415 456 461 476 506 512
541 545 551 567 575 58- 583 589 597 602 604 608 688 720 723

AP - JP19840216769 19841016; JP19840216769 19841016; [Based on J61095058]

CPY - TOYM

DC - A23

FS - CPI

IC - C08K3/00 ; C08K7/04 ; C08K13/04 ; C08L67/02 ; C08L101/02

KS - 0002 0004 0011 0015 0016 0218 0222 0226 0228 0306 0502 0586 1279 1288
1291 1319 1462 1588 1592 2014 2021 2212 2216 2267 2270 2327 2334 2465
2541 2545 2548 2559 2585 2600 2607 2629 2661 2667 3178 3205

MC - A05-E04B A07-A04D

PA - (TOYM) TOYOBO KK

PN - JP61095058 A 19860513 DW198625 006pp

- JP6002868B B2 19940112 DW199405 C08L67/02 000pp

PR - JP19840216769 19841016

XA - C1986-068850

XIC - C08K-003/00 ; C08K-007/04 ; C08K-013/04 ; C08L-067/02 ; C08L-101/02 ; (
C08L-051/06 C08L-067/02)

AB - J61095058 Compsn. contains 100 wt.% of (1) polyester consisting of
ethylene terephthalate in amt. more than 80%, and 0.5-80 wt.% (2)
polymer having polyether side chain and/or fatty acid polyester side
chain (molecular wt. 90-5000).

- USE/ADVANTAGE - Compsn. has good die cast mouldability, thermal
stability, good electrical properties and chemical stability. It can
be moulded at low temp. The prod. has strong mechanical properties
and smooth surface.

- In an example, compsn. was prepd. by mixing polyethylene terephthalate
(melting point 260 deg.C and limiting viscosity 0.58) 100 wt.%,
copolymer (styrene block 70 wt.%, polyethylene glycol mono
methacrylate having polyether part (molecular wt. 350) 10 wt.%, in an
extrusion moulder at 250-275 deg.C. The pelletised resin compsn. die
cast was moulded at 260 deg.C (cylinder temp.) using an injection
moulder (temp. 70 deg.C) (6pp Dwg.No 0/0)

AW - POLYTEREPHTHALATE

AKW - POLYTEREPHTHALATE

C - C08L67/02 C08L51/06

IW - HEAT STABILISED POLYESTER RESIN MOULD COMPOSITION CONTAIN POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE POLYMER POLYETHER FATTY ACID POLYESTER SIDE CHAIN

IKW - HEAT STABILISED POLYESTER RESIN MOULD COMPOSITION CONTAIN POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE POLYMER POLYETHER FATTY ACID POLYESTER SIDE CHAIN

NC - 001

OPD - 1984-10-16

ORD - 1986-05-13

PAW - (TOYM) TOYOBO KK

TI - Heat-stable polyester resin moulding compsn. - contg. polyethylene
terephthalate and polymer having polyether and/or fatty acid polyester
side chain

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-95058

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月13日

C 08 L 67/02

C 08 K 3/00

7/04

13/04

//(C 08 L 67/02

101:02)

(C 08 K 13/04

7:04

3:00)

CAM

CAM

CAM

8118-4J

6681-4J

6681-4J

6681-4J

7445-4J

6681-4J

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル組成物

⑯ 特 願 昭59-216769

⑰ 出 願 昭59(1984)10月16日

⑱ 発 明 者 葭 原 法 大津市堅田2丁目1番C104号

⑲ 発 明 者 宇 田 川 禮 一 大津市堅田2丁目1番3号

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 繰返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステル100重量部に、分子量90～5000のポリエーテル残基および／または脂肪族ポリエステル残基を側鎖として有するポリマー0.5～80重量部を配合したポリエステル組成物。

(2) 繊維状強化材および／または粉末状無機充填材10～150重量部をさらに配合した特許請求の範囲第(1)項記載のポリエステル組成物。

(3) ポリマーがポリアルキレングリコールモノメタクリレートおよび／またはポリプロピレンモノメタクリレートより得られる特許請求の範囲第(1)項記載のポリエステル組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は低温金型成形で成型性、表面特性および物性の優れた成形品を与えるポリエステル組成物に関し、各種成形部品、シート状物、管状物、積層物、容器等の成形に広く利用できるが、優れた耐電気特性、耐熱安定性を考慮したときの電気部品、自動車部品たとえば抵抗器、ソケット、コネクタリレー、ヒューズ部品、モーター部品、レンジ部品、IC部品等の成形に特に有効に利用される。

〔従来の技術〕

ポリエチレンテレフタレートは、耐熱性、耐薬品性、機械的性質、電氣的性質などに優れ、繊維、フィルムとして多くの工業薬品に使用されている。しかしながら射出成形品としてプラスチック用途に使用する場合、ポリエチレンテレフタレートの特殊な結晶化挙動のため、成形上多くの欠点が見られる。ポリエチレンテレフタレートは本来結晶性重合体であるが、2次転移点が高いために、ことに一般の汎用熱可塑性樹脂用の成形機により通常実施されている100℃以下の金型温度で成形

した場合、2次転移点以上の温度における成形品の形状安定性が著しく悪くなる。また、成型性が悪く、長いサイクルタイムを必要とする。このような欠点を改良するにはポリエチレンテレフタレート（PET）の結晶化速度を速くしたり、結晶化開始温度を低温側へ移行させ、成形品の表面まで十分に結晶化を促進させる必要がある。結晶化速度を大きくするためには、一般的には核剤、とりわけタルクやカルボン酸金属塩やアイオノマー等が配合されるが、その量を増大しても、目的とする100℃以下の成型温度で十分な成型性や物性を得るに十分な効果が得られるものではなく、特に結晶化開始温度を低温側へ移行させることは困難であり、低温成型における成形品の表面の結晶化は全く不十分である。

現在、特開昭54-148833号公報、特開昭54-139654号公報、特開昭54-158452号公報、特開昭53-90360号公報に見られるように、可塑化効果を有する添加剤を配合し、結晶化開始温度を低温側へ移行する方法が知られている。

100重量部に、分子重90～5000のポリエーテル残基および／または脂肪族ポリエステル残基を側鎖として有するポリマー0.5～80重量部を配合したポリエステル組成物である。

本発明において用いられるエチレンテレフタレート系ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートのみならず、少なくとも80モル以上好ましくは90モル以上のエチレンテレフタレート繰返し単位を含む共重合ポリエステルが挙げられる。共重合成分としては公知の酸成分および／またはグリコール成分が使用できる。すなわち共重合成分としては、たとえばイソフタル酸、ナフタレン1,4または2,8ジカルボン酸、ジフェニールエーテル4,4'ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸のような酸成分、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2,2'ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのようなグリコール成分、pオキシ安息香酸、pヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸

しかし、それらの添加剤は、成形時ガス化し成形品の表面を汚したり、ウェルド部のガス焼けの原因となつたりする欠点や、使用時成形品の表面にブリードするという欠点を有している。また、特開昭54-150458号公報のようにポリエステル末端と反応する添加剤も知られているが、反応の当性関係から配合量に制限があり、十分な効果が得られていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は前記従来技術における種々の問題点、すなわち、ポリエチレンテレフタレートの結晶化開始温度を低温側へ移行させるために配合した添加剤が、成形時にガス化したり、また使用時にブリードアウトしたりするという問題点を解決するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは前記問題点を解消するため、鋭意検討努力した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、繰返し単位の80モル以上がエチレンテレフタレートであるポリエス

等が挙げられる。なお、ポリエステルはフェノール／テトラクロロエタン混合溶液（6／4重量比）により30℃で測定して求めた固有粘度が0.4以上であるが、0.5以上であることが好ましい。上記ポリエステルは、2種以上の組合せであつてもよいのはもちろんである。

次に、本発明組成物に配合される分子重90～5000のポリエーテル残基および／または脂肪族ポリエステル残基を側鎖として有するポリマーは、分子内にビニル基およびポリエーテル残基または脂肪族ポリエステル残基を持つモノマー（以下グラフト鎖用モノマーという）を、あるいは共重合成分として他のビニル基を持つモノマーとともに付加重合するか、または上記他のビニル基を持つモノマーを先に重合しておいて幹ポリマーとし、前記グラフト鎖用モノマーを有機過酸化物や放射線と共に作用させて、幹ポリマーに導入するなどの方法を採用して得られる。

前記グラフト鎖用モノマーとしては、具体的にはポリエチレングリコールモノメタクリレート、

ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリラクトンモノメタクリレート、ポリラクトンモノアクリレート、ポリラクトンジメタクリレート、ポリラクトンジメタクリレート、ポリエチレンアジベートモノメタクリレート、ポリエチレンアジベートモノアクリレート、ポリエチレンアジベートジメタクリレート、ポリエチレンアジベートジアクリレート、ポリブチレンアジベートモノメタクリレート、ポリブチレンアジベートモノアクリレート、ポリブチレンアジベートジメタクリレート、ポリブチレンアジベートジアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、あるいは上記モノメタクリレートおよびモノアクリレートの末端水酸基をグリシジルエーテル化、エーテル化、エステル化、ウレタン化した誘導体等が挙げられ、中でも特に

り、1種類以上と組み合わせられる。特にスチレン、スチレン-アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、エチレン、プロピレン、エチレン-プロピレン、エチレン-ブチレン、エチレン-αオレフィン、エチレン-プロピレン-ジエン系が、相容性と耐熱性との点から好ましい。

上記成分、方法を採用して得られた分子量90～5000のポリエーテル残基および/または脂肪族ポリエステル残基を側鎖として有するポリマーはポリエステル100重量部に対して0.5～80重量部配合させる。0.5重量部未満では効果が乏しく、80重量部を超えるとポリエステルの特性が損われ好ましくない。ただし、ポリエーテル残基あるいは脂肪族ポリエステル残基の重量分率が1～10重量部となる配合率が特に好ましい。なお、前記ポリマーにおいて、ポリエーテル残基または脂肪族ポリエステル残基はポリマーに対して10～95重量部、好ましくは15～90重量部有しているのが望ましい。

なお、本発明において、一般的な核剤、例えば

ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリラクトンモノメタクリレート、ポリラクトンモノアクリレート等およびこれらの誘導体が好ましい化合物として挙げられる。ただし、グラフト鎖としてのポリエーテル残基または脂肪族ポリエステル残基の分子量は90～5000であることが好ましく、更には100～2000程度であることが特に好ましい。余り高分子量になるとポリエステルとの相容性が低下し、結晶化促進効果が失われる。また、末端水酸基は一部エーテル化、エステル化、ウレタン化、グリシジルエーテル化したものが物性上好ましい。

前記共重合成分としてまたは幹ポリマー成分として用いられる他のビニル基を持つモノマーは、特に限定されないが具体例をあげると、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、エチレン、プロピレン、ブチレン、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート、ブタジエンなどがあ

タルク、ケイソウ土、カーボンブラック、クレイ、カオリン、マイカ、ケイ酸塩、金属酸化物、硫酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩、アイオノマーを配合することが好ましく、なかでもタルク、カルボン酸塩、アイオノマーが特に好ましい。

本発明においては、また主として熱変形温度および熱時寸法精度を更に一層改善するために繊維状強化材および/または無機充填剤を配合することもできる。使用しうる繊維状強化材としては、ガラス繊維、カーボン繊維、グラファイト繊維、炭化窒素繊維、ホイスカー等が挙げられる。特にガラス繊維、カーボン繊維が好ましい。製造法によつてロービングでもチョップドストランドなど種々の形態のものが使用できる。また、これらの繊維状強化材は、シラン処理、クロム処理、エポキシ処理などプラスチックとの接着性向上を目的とした処理を施したものが好ましい。

また、無機充填剤としては、タルク、ワラストナイト、クレイ、カオリン、ケイ酸塩、周期律表

第ⅡA族の炭酸塩、硫酸塩が挙げられる。特に、タルク、ワラストナイト、周期律表第ⅡA族の炭酸塩や硫酸塩が好ましい。また、樹脂との接着性向上のためシラン系処理剤やエポキシ樹脂等で表面処理された無機充填剤や無機充填剤と共にこれらの処理剤を併用することもできる。

さらに本発明組成物には、用途、目的に応じて更にポリエステル安定剤、たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤などのほか、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤、撓動性改良剤、発泡剤、衝撃強度改良剤などの添加剤を配合してもよい。難燃剤としては、ハロゲン、リン等を含有する化合物、たとえば有機ハロゲン化合物、有機リン化合物等が挙げられ、通常周期律表第Ⅴb族金属の化合物、たとえば三酸化アンチモンが難燃助剤として用いられる。特に好ましい難燃剤は米国特許第3833685号明細書、特開昭49-14563号公報、特開昭52-15346号公報等により開示されているようなハロゲン化ビスフェノールの炭酸塩もしくはそのオリゴマー、特開昭52-90193号

公報に開示されているようなハロゲン化シアメルとハロゲン化ビスフェノールおよび所望により1価フェノールもしくは1価アルコールを反応させて得られるオリゴマーである。

本発明ポリエステル組成物の製造法としては、特に制限されるものではなく、任意の方法で行われる。たとえばポリエステルと他の全組成を予め混合しておき、該混合物を押出機に供給して熔融混合する方法、ポリエステルと繊維状強化剤以外の全組成を混合しておき、該混合物を押出機に投入し、その熔融物をガラスロービング等の周囲に被覆して冷却した後、適当な長さにて切断する電線被覆法、繊維状強化剤または無機充填剤をポリエステルの重合段階または重合後添加した後、これに他の全組成を混合する方法等が挙げられる。予め任意の数成分を混練配合して得たペレットに他成分を熔融混練する方法、ポリエステルの分割あるいはいずれか1種のポリエステルと他の種々配合剤とで別々のペレットを得た後熔融混練する方法であつてもよい。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により説明する。なお、実施例中の多および部は、ことわらない限り重量多、重量部を意味する。

また、例中における組成物から成形して得られた成形品の各種評価は以下の方法によつた。

1) 成型性、成形品の表面特性

直径100mm、厚み3mmの円板を成形するときの型ばなれおよびスプルーの抜け等で判断した。また表面特性は円板の表面光沢および流れ模様などで判定した。

◎：極めて良好、○：良好、△：かなり良好、×：不良、××：極めて不良。

2) TC₁

ポリエステル組成物を熔融し、ドライアイスマタノール中に投入して急冷した非晶性シートを差動走査熱量計（パーキンエルマー社製）を用い、窒素雰囲気中で20℃/分で昇温したときに現われる発熱ピーク温度をTC₁とした。一般に結晶化開始温度を表わす。

3) 熱変形温度

ASTM D648により、成形品巾1/16インチの成形品について18.5kg/cm²荷重下で測定した。

4) フリード性

1/2インチ×1/8インチ×5インチの成形品を試験管にいれ、150℃×1週間処理した後目視観察した。

実施例1～6、比較例1～5

ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す、極限粘度0.58、融点260℃）100部、ポリエーテル成分の平均分子量が350のポリエチレングリコールモノメタクリレート30部とステレン70部とからなる共重合体にタルク（タルカシパウダーPK、林化成社製）と長さ3mmのガラスチョップドストランド（グラスロンチョップドストランド、旭ファイバーグラス社製）を表1に示す割合に予備混合後、40mmφ2ベント押出機のホッパーに投入し、シリンダー温度250～275℃で熔融混合し、コンパウンドチップを得

た。このコンパウンドチップを130℃で17時間減圧乾燥した後、シリンダー温度260-275-275℃、金型温度70℃に調節された射出成形機F.S.75(日精樹脂工業社)により試験片を成形した。得られた成形品の離型性、表面特性およびコンパウンドチップの結晶化開始温度を測定し、その結果を表1に併記する。

なお、比較例として樹脂成分がPET単独、ポリエチレングリコールモノメタクリレートを含まないスチレン樹脂、また平均分子量2000のポリエチレングリコールを配合した試験片を作成し、その評価結果を表1に示した。

表 1

試料	PET	PS	PEGMA	アクリル酸	スチレン	アクリル酸/スチレン	離型性	TC ₁ (℃)	無変形温度 (℃)	ブリード
比較例 1	100	-	-	-	-	-	×	137	75	なし
2	55	15	-	-	-	-	×	135	70	なし
3	70	-	-	-	-	-	×	120	95	なし
4	80	10	-	-	-	-	×	122	94	なし
実施例 1	90	-	10	-	-	-	△	107	88	なし
2	85	-	15	-	-	-	△	101	89	なし
3	65	-	5	10	20	-	○	103	190	なし
4	60	-	10	10	20	-	○	92	213	なし
5	55	-	15	10	20	-	○	93	195	なし
6	45	-	30	10	20	-	△	81	188	なし
比較例 5	68	-	-	-	-	-	○	85	195	なし

表1中 PET: ポリエチレングリコールモノメタクリレート
PS: ポリスチレン
PEGMA/St: ポリエチレングリコールモノメタクリレート/スチレン共重合体
TC₁: 結晶化開始温度

表1から明らかなようにポリエチレングリコールモノメタクリレート/スチレン共重合体は、すぐれた離型性と表面特性を有する成形品を与えることがわかる。

実施例 7

ポリエチレングリコールモノメタクリレートとポリラクトンモノメタクリレートにした以外は全て実施例4と同様にコンパウンドして得られた成形材料は、離型性◎、TC₁ 92℃、熱変形温度218℃、ブリードなしという評価結果を示した。ポリラクトンモノメタクリレート/スチレン共重合体も低温成形性にすぐれた効果を示すことがわかる。

実施例 8～12

ポリエーテル残基の平均分子量が100, 200, 1000, 4000からなるポリエチレングリコールモノメタクリレートを用いた以外は全て実施例4と同様にコンパウンドして得られた成形材料の評価結果を表2に示す。

表 2

試料	ポリエチレングリコールモノメタクリレート中のポリエーテルの平均分子量	離型性	TC ₁ (℃)	無変形温度 (℃)	ブリード
1	100	△	90	168	なし
2	200	○	90	207	なし
3	350	○	92	213	なし
4	1000	○	95	210	なし
5	5000	△	103	185	なし

表2より明らかなように、ポリエーテル残基の平均分子量が5000以上になると効果がやや低くなることが判る。

実施例 13

エチレン-αオレフィン共重合体(タフマーP0180、三井石油化学社製)89.5部にジクミルパーオキサイド0.5部、ポリエーテル残基の平均分子量350のポリエチレングリコールモノメタクリレート10部を混合し、160～170℃に調節された二軸押出機(PCM30池貝鉄工製)に

供給し、グラフト共重合体を得た。これを実施例5の共重合体の代わりに用いて得られた成形材料は、成型性：○、TC₁ 101℃、熱変形温度196℃、ブリードなしという評価結果を示した。

実施例14

エチレン-αオレフィン共重合体の代わりに低密度ポリエチレンを用い実施例13と全く同様にして得た成形材料は、成型性：◎、TC₁ 100℃、熱変形温度205℃、ブリードはなしという評価結果を示した。

〔発明の効果〕

本発明組成物は、70～80℃程度の低温金型での成形においても成型性、表面特性が優れるほか、2次転移点以上の温度における形状安定性が見好であることと、180℃という高温においても改質剤のブリードがおこらないため、その利用分野が大巾に拡大され、産業界に寄与すること大である。

特許出願人 東洋紡績株式会社